

**Beiträge zur Chemie reiner und substituierter
Metallcarbonyle im Ammonosystem**

von

Werner Metzger
aus Sulzbach-Rosenberg

1968 № 240

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1968

Dekan: Universitäts-Professor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. H. Behrens
2. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

In Dankbarkeit

meiner Frau und meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens,
bin ich für wertvolle Anregungen und Diskussionen,
sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen
zu größtem Dank verpflichtet.

Herrn Priv. Doz. Dr. E. Lindner danke ich
für die Aufnahme und Diskussion der IR-
und UV-Spektren.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

Seite

I. Das Verhalten von substituierten Metall-	
carbonylen gegenüber flüssigem NH_3 bei	
verschiedenen Temperaturen	1
1. Umsetzungen ein- und mehrkerniger Metall-	
carbonyle in flüssigem NH_3	1
2. Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{F}\phi_3)_2$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$	
und $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{DP}$ mit flüssigem NH_3	5
3. Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{F}\phi_3)_2$ und	
$\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{TP})_2$ mit flüssigem NH_3	11
II. Das Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{F}\phi_3)_2$	
gegenüber Ammonosäuren in flüssigem NH_3	15
1. Diskussion bisheriger Ergebnisse	15
2. Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{F}\phi_3)_2$	
mit NH_4Cl in flüssigem NH_3	16
III. Das Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{F}\phi_3)_2$	
gegenüber KCN und KSCN in flüssigem NH_3	23
1. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit KCN	
in flüssigem NH_3 bei 60°	23
2. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{F}\phi_3)_2$ mit KCN	
in flüssigem NH_3 bei 120°	26
3. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit KSCN	
in flüssigem NH_3 bei 60°	27
4. IR-Spektren und Bindungsfragen	28

Allgemeine Vorbemerkungen	33
I. Das Verhalten subst. Mangan- und Kobaltcarbonyle gegenüber flüss. NH_3	35
1. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit flüss. NH_3	35
2. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit bipy	36
3. Darstellung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$	36
4. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$ mit flüss. NH_3 ..	37
5. Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{DF}$ mit flüss. NH_3	37
6. Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit flüss. NH_3	38
7. Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{TP})_2$ mit flüss. NH_3	39
II. Das Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ gegenüber Ammonosäuren in flüss. NH_3	40
1. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl in flüss. NH_3 bei 60°	40
2. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit NH_4Cl in flüss. NH_3 bei 60°	43
3. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl in flüss. NH_3 bei 120°	43
4. Umsetzung von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ mit NH_4Cl in flüss. NH_3 bei 120°	44

III. Das Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ gegenüber KCN bzw. KSCN in flüss. NH_3	45
1. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit KCN in flüss. NH_3 bei 60°	45
2. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit KCN in flüss. NH_3	47
3. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit KSCN in flüss. NH_3	47
4. Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ mit KSCN in flüss. NH_3	49
<u>Zusammenfassung</u>	50



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546303_0014

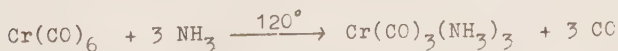
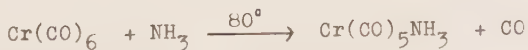
A L L G E M E I N E R T E I L

I. Das Verhalten von substituierten Metallcarbonylen gegenüber flüssigem NH₃ bei verschiedenen Temperaturen

1. Umsetzungen ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle in flüssigem NH₃

In einer Reihe von Arbeiten sind in den letzten Jahren die Reaktionsweisen ein- und mehrkerniger Carbonyle der 6., 7. und 8. Nebengruppe gegenüber flüssigem NH₃ von H. Behrens und Mitarbeitern ¹⁻⁶⁾ untersucht worden, wobei drei grundsätzlich verschiedene Reaktionswege zu unterscheiden sind:

a) Substitution von CO durch NH₃ erfolgt insbesondere bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe, bei denen je nach Reaktionstemperatur eine bzw. drei CO-Gruppen durch NH₃ ersetzt werden:

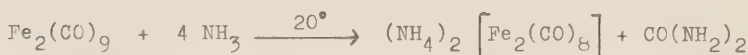
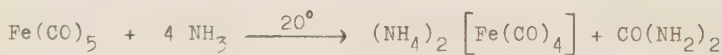


Im Gegensatz zum Cr(CO)₆ setzen sich Mo(CO)₆ und W(CO)₆ bereits bei 40° bzw. oberhalb 60° zu den Tricarbonyltriammin-Verbindungen

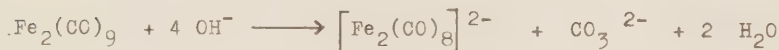
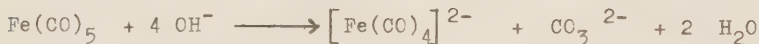
-
- 1) H. Behrens und N. Harder, Chem. Ber. 97, 433 (1964).
 - 2) H. Behrens und H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. 320, 30 (1967).
 - 3) H. Behrens und H. Wakamatsu, Chem. Ber. 99, 2753 (1966).
 - 4) H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. 349, 241 (1967).
 - 5) H. Behrens und K. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. 354, 184 (1967).
 - 6) H. Behrens und H. Zizlsperger, J. prakt. Chem. 14, 249 (1961).

$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ bzw. $3(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ um. Ein Ersatz von mehr als drei CO-Molekülen durch NH_3 konnte auch nach sehr langen Reaktionszeiten und Steigerung der Temperatur auf 120° in keinem Falle beobachtet werden.

b) Reduktion ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle zu ein- und mehrkernigen Carbonylmetallaten tritt bei den Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ein, wobei jeweils eine CO-Gruppe zu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ oxydiert wird:



Diese Reaktionen im Ammonosystem entsprechen den von W.Hieber und Mitarbeitern ⁷⁻⁸⁾ entdeckten "Basenreaktionen" im Aquosystem:



Im Sinne der folgenden Reaktionsgleichungen läßt sich die im Aquosystem gebildete Kohlensäure (bzw. Carbonat) vergleichen mit der korrespondierenden Ammonosäure Harnstoff im Ammonosystem:

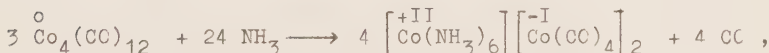
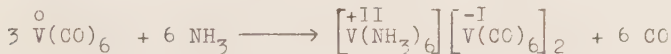


7) W.Hieber und F.Leubert, Z. anorg. allg. Chem. 204, 145 (1932).

8) W.Hieber und G.Brendl, Z. anorg. allg. Chem. 249, 324 (1957).



c) Disproportionierung zu Hexamminmetall(+II)carbonylmetallaten erfolgt beim $\text{V}(\text{CO})_6$, bei den mehrkernigen Carbonylen des Kobalts und beim $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Im Falle des $\text{V}(\text{CO})_6$ und der beiden Kobaltcarbonyle werden unter CO-Entwicklung Hexamminvanadin(+II)hexacarbonylvanadat(-I) bzw. Hexamminkobalt(+II)-tetracarbonylkobaltat(-I) gebildet:

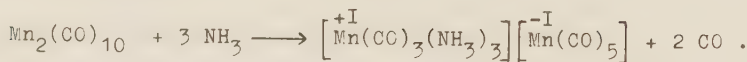


wobei sich das im Sinne der obigen Reaktionsgleichungen eliminierte CO in allen Fällen mit noch unverändertem Carbonyl gemäß



zu den betreffenden Ammoniumcarbonylmetallaten(-I) und Harnstoff umgesetzt.

Auch $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ unterliegt in flüssigem NH_3 der Valenzdisproportionierung gemäß



Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Valenzdisproportionierungen beim $\text{V}(\text{CO})_6$ und den Kobaltcarbonylen erfolgt in diesem Falle die Bildung des ionogenen Komplexes

$\left[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3 \right] \left[\text{Mn}(\text{CO})_5 \right]$, der nicht nur im Anion, sondern auch im Kation CO-Gruppen enthält. Die hierbei eliminierten 2 Mol CO / Mol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ setzen sich in Sekundärreaktionen teils unter Reduktion von unverändertem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gemäß



teils unter Carbonylierung des NH_3 gemäß



um. Im Anschluß an diese Ergebnisse lag es nun nahe, auch das Verhalten substituierter Metallcarbonyle gegenüber flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen.

2. Umsetzungen von $Mn_2(CO)_8(P\phi_3)_2$, $Mn_2(CO)_4bipy$ und $Mn(CO)_3DP$ mit flüssigem NH_3

Vom $Mn_2(CO)_{10}$ leiten sich durch schrittweisen Ersatz von CO-Gruppen durch verschiedene Liganden eine Anzahl von Substitutionsprodukten ab. Während nur zwei Nonacarbonylverbindungen, nämlich $Mn_2(CO)_9 P(C_6H_5)_3$ ⁹⁾ und $Mn_2(CO)_9CNC_6H_5$ ¹⁰⁾ bekannt sind, die zudem nur in geringer Ausbeute anfallen, lassen sich aus $Mn_2(CO)_{10}$ und den F-Liganden $P(C_6H_5)_3$ ($P\phi_3$) ¹¹⁾, $P(OC_6H_5)_3$ ¹¹⁾, $(C_6H_5)_2P - C_2H_4 - P(C_6H_5)_2$ (DP) ¹²⁾, sowie Isonitrilen wie C_6H_5CN ¹⁰⁾ und den N-Heterocyclen 2,2'-Bipyridyl (bipy) und 1,10-Phenanthrolin (phen) ¹³⁾ Oktacarbonylkomplexe der Zusammensetzung $Mn_2(CO)_8 L_2$ bzw. $Mn_2(CO)_8 D$ (L= einzähliger Ligand, D= zweizähliger Ligand) relativ leicht zugänglich machen.

Der Ersatz von drei CO-Gruppen im $Mn_2(CO)_{10}$ gelang vor kurzem mit der Darstellung des $Mn_2(CO)_7 (PF_3)_3$ ¹⁴⁾. Weiterhin sind in der Literatur die beiden Hexacarbonylverbindungen $Mn_2(CO)_6(P\phi_3)_4$ ¹⁵⁾ und $Mn_2(CO)_6 (DAs)_2$ ¹⁶⁾ (DAs= o-Phenylen-(bis-dimethylarsin)) beschrieben. Während das Arsin-Derivat

-
- 9) M.L.Ziegler, H.Haas und R.V.Sheline, Chem. Ber. 98, 2454 (1965).
 10) K.K.Joshi, P.L.Pauson und W.H.Stubbs, J. Organomet. Chem. 1, 51 (1963).
 11) A.G.Osborne und W.H.B.Stiddard, J. Chem. Soc. (London) 1964, 634.
 12) W.Hieber und W.Freyer, Chem. Ber. 93, 462 (1960).
 13) W.Hieber und W.Schropp jr., Z. Naturforsch. 15b, 271 (1960).
 14) R.J.Clark, J.P.Hargarden, H.Haas und R.V.Sheline, Inorg. Chem. 7, 673 (1968).
 15) R.Ugo und F.Donati, zit. nach C., 137, 8614 (1966).
 16) R.S.Nyholm und D.V.Ramona Rao, Proc. Chem. Soc. 1960, 170.

beim Erhitzen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit DAS auf 160° entsteht, erhält man die entsprechende monomere, paramagnetische Verbindung $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{DAS}$ bei niedrigeren Reaktionstemperaturen. (130°) Auch der analoge monomere Diphosphin-Komplex $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{DP}$ ¹⁷⁾ ist beschrieben worden; dagegen konnte die dimere Verbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{DP})_2$ bisher noch nicht dargestellt werden.

Nachdem die Reaktion des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit flüssigem NH_3 , wie oben dargelegt, ausführlich untersucht worden ist, sollen die Versuche nunmehr auch auf substituierte Mangancarbonyle ausgedehnt werden. Da die Nonacarbonylverbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ L nur in sehr schlechten Ausbeuten zugänglich sind, erschien es sinnvoll, zunächst die beiden Oktacarbonylverbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$ mit flüssigem NH_3 zur Reaktion zu bringen. Bemerkenswerterweise enthalten diese Komplexe ebensoviele CO-Gruppen wie das zu erwartende Disproportionierungsprodukt $[\text{n}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]$; deshalb sollten, da ja kein gasförmiges CO entbunden wird, sowohl die "Basenreaktion" zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, als auch die Carbonylierung des NH_3 zu Harnstoff und H_2 ausbleiben.

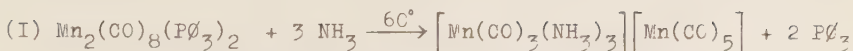
Bringt man nun das aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{P}\phi_3$ durch photochemische Reaktion gewäß



erhaltene $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit flüssigem NH_3 bei 60° zur Umsetzung,

17) A.Sacco, Gazz. Chim. Ital. 93, 698 (1963).

so erfolgt im Sinne der Gleichung



quantitative Valenzdisproportionierung zu Tricarbonyltriamminmangan(+I)-pentacarbonylmanganat(-I). Das nach Gleichung (I) entstandene $\text{P}\phi_3$ (2 Mol / Mol $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$) kann infolge seiner Schwerlöslichkeit in flüssigem NH_3 bei -70° leicht abgetrennt und bestimmt werden. Entscheidend ist die Tatsache, daß bei der obigen Reaktion kein gasförmiges CC freigesetzt wird, und daher auch die Bildung von $\text{HMn}(\text{CC})_5$, $\text{CC}(\text{NH}_2)_2$ und H_2 , wie sie beim $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ auftritt, nicht nachgewiesen werden konnte. Im übrigen setzt sich $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur nicht um.

Für den Mechanismus der Disproportionierungsreaktion sind die Strukturen der Ausgangsverbindung und des erhaltenen Reaktionsproduktes von Interesse. Nach J.Lewis, A.R.Manning und J.R.Miller ¹⁸⁾ besitzt $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ einen völlig symmetrischen Bau, wobei sich, wie Abb. 1 zeigt, die beiden $\text{P}\phi_3$ -Gruppen in axialer Stellung befinden:

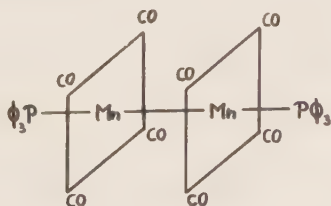


Abb. 1

18) J.Lewis, A.R.Manning und J.R.Miller, J. Chem. Soc. (London) A 1966, 845.

Auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen liegt beim $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+$ -Kation C_{3v} -Symmetrie vor, d.h. die 3 CO- und die 3 NH_3 -Gruppen stehen jeweils in cis-Stellung, während das $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anion bekanntlich pseudo-oktaedrisch gebaut ist. Aus diesen Strukturen läßt sich folgern, daß unter Aufspaltung der Metall-Metall-Bindung und Eliminierung der an jedem Manganatom gebundenen $\text{P}\phi_3$ -Gruppe die Wanderung eines CO-Moleküls von einem Metall- zum anderen Metall-Atom erfolgen muß. Wie weit hierbei intermediär Zwischenverbindungen, bei denen die beiden Manganatome über CO-Brücken miteinander verknüpft sind, auftreten, läßt sich naturgemäß auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht entscheiden.

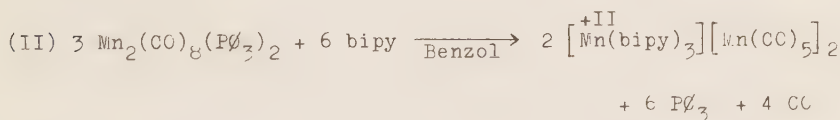
Nachdem H. Behrens und E. Lutz ¹⁹⁾ zeigen konnten, daß sich Diphosphin-tetracarbonylvanadin(C), das man aus $\text{V}(\text{CO})_6$ und DF (Molverhältnis 1:1) bei 120° in Petroläther als Lösungsmittel erhält, mit den N-Heterocyclen bipy bzw. phen unter Valenzdisproportionierung zu $[\text{V}(\text{bipy})_3][\text{V}(\text{CO})_4\text{DF}]_2$, also unter Bildung von gemischten Tetracarbonylvanadat-Anionen umgesetzt, wurde weiterhin versucht, auch $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}(\text{P}\phi_3)_2$ mit Bipyridyl in Benzol zur Reaktion zu bringen. Hierbei lassen sich z.B. drei Möglichkeiten diskutieren, nämlich

- 1) Substitution von $\text{P}\phi_3$ durch bipy unter Bildung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8$ bipy, ohne Eliminierung von CO,
- 2) Bildung eines ionogenen Disproportionierungsproduktes der Zusammensetzung $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipy}(\text{P}\phi_3)][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ebenfalls ohne CO-Entwicklung,
- 3) Bildung eines ionogenen Disproportionierungsproduktes der

19) H. Behrens und E. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. 356, 225 (1968).

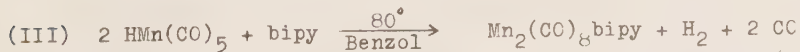
Zusammensetzung $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipyP}\phi_3][\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipy}]$ unter Freisetzung von 2 Mol CO / Mol $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$.

Wie diesbezügliche Versuche gezeigt haben, entstehen jedoch bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit bipy bei 60° uneinheitliche Reaktionsprodukte, während sich zwischen 100° und 120° gemäß



unter Eliminierung von 4/3 Mol CO / Mol $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ das in Benzol und Äther unlösliche Tris-(2,2'-bipyridyl)mangan(+II)-bis(pentacarbonylmanganat(-I)) isolieren läßt, das bereits 1961 von Hieber und Mitarbeitern ²⁰⁾ aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und bipy unter UV-Bestrahlung in Äthanol gewonnen werden konnte.

Im Anschluß an die Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit flüssigem NH_3 wurden dann auch entsprechende Versuche mit dem von W.Hieber und W.Schropp ¹³⁾ aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und bipy dargestellten $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$ durchgeführt. Da dieser präparative Weg jedoch zu schlechten Ausbeuten führt, war es notwendig, nach einer rationelleren Methode zu suchen, die sich anbietet, wenn man $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und bipy in Benzol aufeinander einwirken läßt:



Die Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$ mit flüssigem NH_3 ergeben je-

20) W.Hieber, W.Beck und G.Zeitler, Angew. Chem. **73**, 764 (1961).

doch, im Gegensatz zur entsprechenden $P\phi_3$ -Verbindung, daß auch bei 60° keinerlei Reaktion eintritt; vielmehr erhält man die Ausgangsverbindung unverändert zurück, was sicherlich mit ihrer unsymmetrischen Struktur im Sinne der Formel $(CO)_5 Mn - Mn(CO)_3 bipy$ zusammenhängt.

Während sich also $Mn_2(CO)_{10}$ mit flüssigem NH_3 unter Freisetzung von CO und $n_2(CO)_4(P\phi_3)_2$ ohne CO-Eliminierung zu $[Mn(CO)_3(NH_3)_3][Mn(CO)_5]$ umsetzen, war es weiterhin von Interesse festzustellen, wie sich CO-ärmere Typen gegenüber flüssigem NH_3 verhalten. Als einfachste Verbindung kommt hier speziell das monomere paramagnetische $Mn(CO)_3DP$ in Frage, das man am zweckmäßigsten nach J. Muschi ²¹⁾ durch Reduktion von $Mn(CO)_3DPBr$ mit Na-Amalgam in THF darstellt:



Da in diesem Verbindungstyp das Verhältnis $Mn:CO = 1:3$ beträgt, ist verständlicherweise bei der Umsetzung mit flüssigem NH_3 die Bildung von $[Mn(CO)_3(NH_3)_3][Mn(CO)_5]$ nicht zu erwarten; denn hierfür ist die CO-Menge der Ausgangsverbindung nicht ausreichend. Die Frage, ob hierbei ein Disproportionierungsprodukt mit einem CO-ärmeren Kation oder dem gemischten Anion $[Mn(CO)_3DP]^-$ entsteht, konnte nicht entschieden werden, da weder bei 20° noch bei 60° irgendeine Reaktion in flüssigem NH_3 eintritt.

21) J. Muschi, Dissertation TH München 1965.

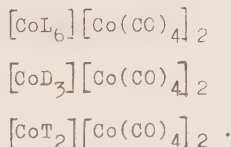
3. Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{Pz})_2$ und $\text{Co}_2(\text{CCl})_4(\text{TF})_2$
mit flüssigem NH_3

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ setzt sich mit komplexen Liganden bekanntlich auf zweierlei Weise um, nämlich

- a) unter Valenzdisproportionierung
- b) unter Substitution,

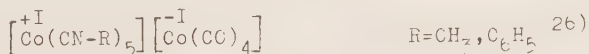
wobei außer Art des Komplexbildners auch Lösungsmittel und Reaktionstemperatur eine entscheidende Rolle spielen.

Starke Elektronendonatoren mit geringer π -Acceptoreigenschaft, also vor allem N-Liganden, reagieren mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bekanntlich zu Verbindungen der allgemeinen Formeln



($\text{L} = \text{NH}_3$ ³⁾, CH_3NH_2 ²²⁾, Pyridin ²³⁾; $\text{D} =$ Äthylendiammin ²²⁾, o- und p-Phenylendiammin ²⁴⁾, bipy und phen ²⁵⁾; $\text{T} =$ Diäthylentriamin ²⁴⁾, Tripyridyl(2,2',2'') ²⁵⁾)

Isonitrile ergeben bei der Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Penta-isonitril-kobalt(+I)-ionen der allgemeinen Formel



22) W.Hieber und J.Sedlmaier, Chem. Ber. 87, 25 (1954).

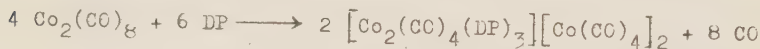
23) W.Hieber, F.Mühlbauer u. E.A.Ehmann, Chem. Ber. 65, 1090 (1932).

24) W.Hieber und R.Wiesboeck, Chem. Ber. 91, 1146 (1958).

25) H.Behrens und W.Aquila, Z. anorg. allg. Chem. 356, 8 (1967).

26) W.Hieber und E.Böckly, Z.anorg. allg. Chem. 262, 344 (1950).

Für erfolgreiche Substitutionsreaktionen sind dagegen starke π -Elektronenacceptoren erforderlich. So erfolgt bei der Einwirkung von Phosphinen, Arsinen oder Stibinen auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ CO-Substitution unter Bildung von Verbindungen des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$. ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3, \text{AsR}_3, \text{SbR}_3$ ²⁷⁾²⁸⁾)
Bei allen diesen Umsetzungen war es jedoch nicht möglich, mehr als 1 Mol CO /g-Atom Co durch die genannten Liganden zu ersetzen. Versuche mit zweizähligen Liganden führen entweder ebenfalls zum Monosubstitutionsprodukt oder es erfolgt Valenzdisproportionierung, die im Falle des DP ¹⁷⁾ wie folgt verläuft:



Dagegen gelang es erstmalig H.Behrens und W.Aquila ²⁵⁾ aus $\text{Co}(\text{CO})_2\text{nor-C}_7\text{H}_8$ ₂ ($\text{nor-C}_7\text{H}_8$ = Norbornadien) und den N-Liganden bipy und phen sowie den P-Liganden DP und TP (1,1,1-Tris(di-phenylphosphinmethyl)äthan) gemäß



(D= bipy, phen, DP, TP)

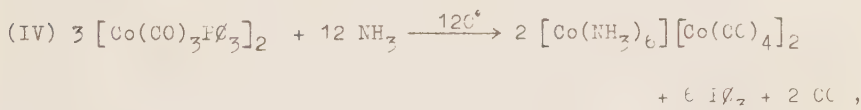
Dicarbonylkobalt(C)-Verbindungen darzustellen, in denen insgesamt 4 CO-Gruppen / Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ substituiert sind.

Im Anschluß an die Umsetzungen der substituierten Vanadin- und Mangancarbonyle $\text{V}(\text{CO})_4\text{LP}$ bzw. $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{PR}_3)_2$ mit bipy in Benzol bzw. mit flüssigem NH_3 wurde dann weiterhin das Verhalten der beiden substituierten Kobaltcarbonyle $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$ bzw.

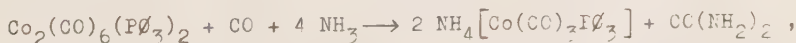
27) W.Hieber und W.Freyer, Chem. Ber. 93, 462 (1960).

28) W.Hieber und R.Breu, Chem. Ber. 90, 1209 (1957).

$\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{TP})_2$ im Ammonosystem untersucht. Während sich das braune, in fast allen organischen Solventien unlösliche $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}\phi_3)_2$ bei 20° und 60° mit flüssigem NH_3 nicht umsetzt, erfolgt bei 120° und längeren Reaktionszeiten unter quantitativer Freisetzung des Phosphins und Eliminierung von 2/3 Mol CO / Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}\phi_3)_2$ gemäß,



Valenzdisproportionierung zu Hexaminkobalt(+II)-bis(tetracarbonylkobaltat(-I)). Die orangefarbene Verbindung, die auch aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und gasförmigem NH_3 ²⁹⁾ bzw. aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und flüssigem NH_3 ³⁾ erhalten werden kann, läßt sich infolge ihrer leichten Löslichkeit in flüssigem NH_3 ohne Schwierigkeit bei -70° von dem bei dieser Temperatur schwerlöslichen $\text{P}\phi_3$ abtrennen. Zur Charakterisierung dieser ionogenen Verbindung wurde das $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kation mit $\text{Na}[\text{B}\phi_4]$ als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{B}\phi_4]_2$, das $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion mit $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ als $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ausgefällt. Das nach Gleichung (IV) zu erwartende CO wird jedoch nicht gefunden, da es sich mit dem flüssigem NH_3 quantitativ zu Formamid umsetzt. Während das bei der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit flüssigem NH_3 eliminierte CO (Seite 3) größtenteils zu $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ gebunden wird, konnte die analoge Umsetzung,



29) W.Hieber, J.Sedlmeier u. W.Abeck, Chem. Ber. 76, 700 (1953).

bei der Einwirkung von flüssigem NH_3 auf $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}\phi_3)_2$ nicht nachgewiesen werden.

Nachdem bei den Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}\phi_3)_2$ mit flüssigem NH_3 4 - bzw. 1 Mol CO / Mol $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ entstehen, reicht im Falle der hellbraunen Dicarbonylverbindung $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{TP}]_2$ die CO-Menge zur Bildung dieses ionogenen Komplexes nicht mehr aus, was zur Folge hat, daß mit flüssigem NH_3 selbst bei 60° keine Valenzdisproportionierung auftritt. Vielmehr beobachtet man nach einigen Tagen die Bildung hellgelber Kristalle, die analytisch die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangsverbindung besitzen. Auf Grund des IR-Spektrums läßt sich zeigen, daß in letzterer neben der Metall-Metall-Bindung die beiden Kobaltatome über zwei CO-Brücken miteinander verknüpft sind. ²⁵⁾ Der in flüssigem NH_3 erhaltene isomere Komplex weist dagegen im Bereich der endständigen C-O-Valenzschwingungen zwei CO-Absorptionen auf, aber keinerlei Banden im Bereich der Kohlenoxidbrücken. Dieses Verhalten kann nur mit einer Struktur in Übereinstimmung gebracht werden, wie sie aus Abb. 2 hervorgeht und wie sie auch im DP-substituierten Kobaltcarbonylquecksilber, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$ vorliegt: ²⁵⁾

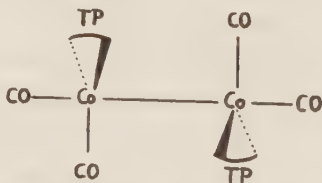


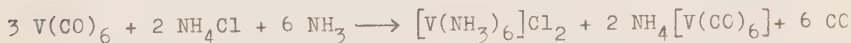
Abb. 2. Strukturmodell für $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{TP}]_2$, Punktgruppe C_{2h}

Der nicht CO-verbrückte Komplex (Abb.2) hat C_{2h} -Struktur, die (IR-aktiven CO-Valenzschwingungen transformieren sich demnach nach den irreduziblen Darstellungen 2 B_u (1935m , 1865st (cm^{-1}); fest /KBr)

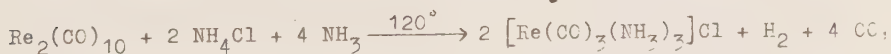
II. Das Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P} \ddot{\text{O}} \text{z})_2$
gegenüber Ammonosäuren in flüssigem NH_3

1. Diskussion bisheriger Ergebnisse

Während die "Basenreaktionen" zahlreicher Metallcarbonyle mit flüssigem NH_3 weitgehend untersucht und aufgeklärt worden sind, liegen über die Umsetzungen von reinen bzw. substituierten Metallcarbonylen in flüssigem NH_3 bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammonosäuren, wie NH_4Cl , nur wenige Ergebnisse vor. So konnten vor kurzem H.Behrens und K.Lutz ⁵⁾ zeigen, daß aus $\text{V}(\text{CO})_6$ und NH_4Cl in flüssigem NH_3 das dunkelbraune, unbeständige $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ entsteht. Wie bei den Versuchen ohne NH_4Cl , setzt sich auch hier ein Teil des eliminierten CO mit unverändertem Carbonyl zu $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ um:



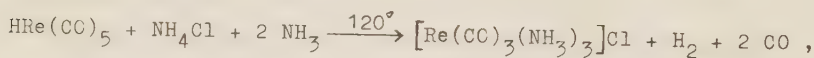
Weiterhin untersuchten H.Behrens und F.Fäßler ³⁰⁾ auch die Reaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 bei 120° , die in glatter Reaktion,



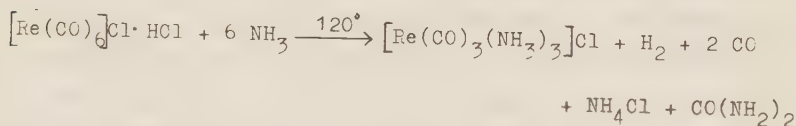
unter Eliminierung von 1 Mol H_2 / Mol Carbonyl zum Tricarbonyl-

30) H.Behrens und F.Fäßler, Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen.

triamminrhenium(+I)chlorid führt, wobei das entbundene CO keinerlei Nebenreaktionen eingeht, d.h. quantitativ freigesetzt wird. Die gleiche Reaktion spielt sich auch bei der Umsetzung von $\text{HRe}(\text{CO})_5$ mit NH_4Cl ab,



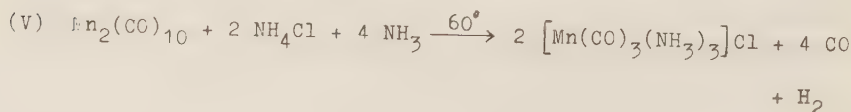
während bei der Einwirkung von flüssigem NH_3 auf $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ bei 120° gemäß



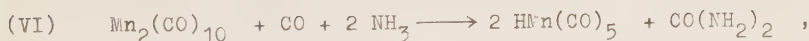
außer der Tricarbonylverbindung auch H_2 und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ auftreten, obwohl sich an der Oxydationszahl des Rheniums nichts ändert. Dies erklärt sich daraus, daß $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ bei $40-60^\circ$ zunächst unter Bildung von Harnstoff zu $\text{HRe}(\text{CO})_5$ reduziert wird, der dann bei 120° unter H_2 -Entwicklung zu $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ weiterreagiert.

2. Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}(\text{O})_2)_2$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3

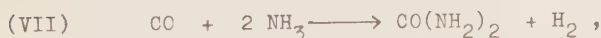
Überträgt man die beim $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ durchgeführte Oxydation mit Ammonosäure in flüssigem NH_3 auf das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Molverhältnis $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 2$), so erfolgt bei 60° zunächst der gleiche Reaktionsablauf:



Während im Falle des Rheniums, wie bereits hervorgehoben, das gasförmig entbundene CO (4 Mol / Mol $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) quantitativ eliminiert wird, findet man bei den entsprechenden Versuchen mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ stets wesentlich geringere CO-Volumina. Dies beruht darauf, daß das entstehende CO einerseits noch nicht umgesetztes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ unter gleichzeitiger Bildung von Harnstoff zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$ reduziert,



und andererseits eine Carbonylierungsreaktion des NH_3 eintritt,



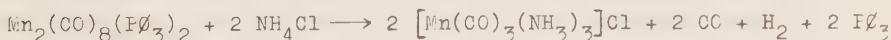
wobei für jedes verbrauchte Mol CO 1 Mol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ und 1 Mol H_2 gebildet werden. Somit enthalten die bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 bei 60° entstehenden Reaktionsprodukte außer $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ noch $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Schließlich entspricht die gefundene H_2 -Menge keineswegs alleine der Oxydation von $\text{Mn}(\text{C})$ zu $\text{Mn}(+\text{I})$, da ja auch bei der Carbonylierungsreaktion des NH_3 Wasserstoff gebildet wird. Die drei Teilvorgänge, die sich somit bei der Reaktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 bei 60° abspielen, lassen sich durch eine CO-Bilanz erhärten, die in Tab. 1 wiedergegeben ist. Aus ihr geht hervor, wie sich das im $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gebundene CO in den verschiedenen Reaktionsprodukten $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$, $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ bzw. im freigesetzten gasförmigen CO wiederfindet.

Tab.1: CO-Bilanz bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl bei 60° in flüssigem NH_3

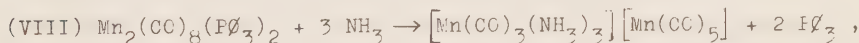
Einwaage	mMol	entspr. mMol CO gebunden
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	2,0	$2,0 \times 10 = 20,0$
Gefunden	mMol	entspr. mMol CO
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3 \text{ Cl}$	1,36	$1,36 \times 3 = 4,08$
$\text{HMn}(\text{CO})_5$	2,52	$2,52 \times 5 = 12,60$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	2,14	$2,14 \times 1 = 2,14$
Summe CO gebunden		18,82
CO gasförmig		0,48
Gesamt-CO		19,30

Vom eingesetzten Carbonyl reagieren 34 % zu $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ und 63 % zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Bei der etwas schwierigen Aufarbeitung ist eine absolut quantitative Bestimmung nicht möglich, zumal bei der Reaktion auch kleine Anteile von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]$ $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ entstehen. Für die Richtigkeit der aufgestellten Teilgleichungen (Gl.(V)-(VII)) spricht insbesondere die Tatsache, daß sich die gefundene H_2 -Menge additiv zusammensetzt aus der Oxydationsreaktion gemäß Gl.(V) und der Carbonylierungsreaktion gemäß Gl.(VII).

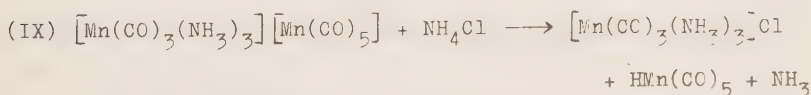
Grundsätzlich andersartig ist der Reaktionsablauf jedoch bei der Umsetzung des CO-ärmeren $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 bei 60° , da hierbei weder H_2 noch $\text{CC}(\text{NH}_2)_2$ gefunden werden. Damit ist bewiesen, daß bei der Einwirkung von NH_4Cl auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ eine im Sinne von Gl.(V) vergleichbare Reaktion gemäß,



nicht abläuft. Vielmehr muß, da ja praktisch kein Gas, insbesondere kein H_2 freigesetzt wird, zunächst Valenzdisproportionierung zu $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ eintreten,



das dann in einer Sekundärreaktion im Sinne der Gleichung umgesetzt wird:

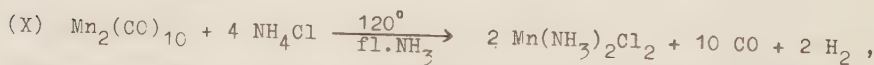


Somit treten bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit der Ammonosäure NH_4Cl außer $[\text{Mn}(\text{CC})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ noch $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{i}\phi_3$ auf. Nachdem sich die einzelnen Verbindungen gut voneinander trennen lassen, kann leicht nachgewiesen werden, daß sich die in quantitativer Reaktion gebildeten Mengen von $[\text{Mn}(\text{CC})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ und $\text{HMn}(\text{CO})_5$ wie 1:1 verhalten.

Für die Umsetzung des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 ist es somit charakteristisch, daß die Tricarbonylverbindung $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ bereits bei 60° in einer unvollständigen Reaktion entsteht, da außerdem, wie dargelegt, noch $\text{HMn}(\text{CO})_5$ gebildet wird. Im Gegensatz hierzu setzt sich $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl (S.15) erst bei 120° quantitativ zu $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ um, wobei keinerlei Nebenreaktionen eintreten, so daß die zu erwartenden Gasmengen von 4 Mol CO und 1 Mol H_2 / Mol $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ genau gefunden werden.

Im Anschluß an die beschriebene Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl bei 60° wurden entsprechende Versuche nun auch bei 120° durchgeführt, um zu prüfen, ob die Reaktion bei erhöhter Temperatur wie beim Rhenium ausschließlich zum $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ führt.

Bringt man nun $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit überschüssigem NH_4Cl bei 120° in flüssigem NH_3 zur Umsetzung, so erhält man als Hauptprodukt eine völlig CO-freie Verbindung, nämlich das weiße, unlösliche $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, das bereits 1959 von K.Kido und T.Watanabe ³¹⁾ auf anderem Wege dargestellt werden konnte. Es bildet sich gemäß,



wobei die Eliminierung überraschend großer Mengen H_2 besonders auffällt. (3,1 Mol H_2 / Mol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) Da nur Spuren Harnstoff isoliert werden konnten, ist eine Reaktion nach Gl.(VII) weitgehend ausgeschlossen, so daß das CO in einer anderen Sekundärreaktion, nämlich gemäß

31) K.Kido und T.Watanabe, J. Phys. Soc. Japan 14, 1217 (1959).



wohl vorwiegend Ammoniumisocyanat bildet, das dann insofern in die Umsetzung eingreift, als geringe Mengen des Isocyanato-carbonylmanganat-Anions $[Mn(CO)_3(NCC)_3]^{2-}$ nachgewiesen werden konnten, das als $[Ni(phen)_3][Mn(CO)_3(NCC)_3]$ ausgefällt und identifiziert wird. Nach dem IR-Spektrum des Komplexes läßt sich pseudo- C_{3v} -Symmetrie annehmen, d.h. die 3 CO und die 3 NCO-Gruppen befinden sich jeweils in cis-Stellung. Auf Grund der Lage der $\nu(C-N)$ bzw. $\nu(C-O)$ -Absorptionsbanden kann eine Isocyanatstruktur mit linearen Mn-K-C-O-Bindungen angenommen werden. (Frequenzen in cm^{-1} : $\nu(C-O)$: 2008st (A_1), 1930st (E); $\nu(C-N)$: -? (A_1), 2130m (E); $\delta(Mn-C-O)$: 656st (E); Phase fest/KBr)

Eine genaue CO-Bilanz kann jedoch nicht angegeben werden, da sich nur etwa 85 % der eingesetzten CO-Menge im gasförmig freigesetzten CO bzw. im $[Mn(CO)_3(NCC)_3]^{2-}$ -Anion wiederfinden, über den Verbleib des restlichen CO aber nichts ausgesagt werden kann. Auch Versuche, die bei 60° entstehenden Produkte $[Mn(CO)_3(NH_3)_3]Cl$ und $H[Mn(CO)_5]$ in getrennten Versuchen mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 bei 120° umzusetzen, führten zwar in beiden Fällen ebenfalls zur Bildung der Diamminverbindung $Mn(NH_3)_2Cl_2$, doch lassen auch hier erhebliche CO- bzw. H_2 -Defizite den genauen Reaktionsablauf im unklaren.

Das Elektronenspektrum des $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (in Reflexion gemessen) zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit demjenigen des $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Dies ist verständlich wenn man bedenkt, daß die Ligandenfeldstärke von Cl^- und NH_3 im Mittel etwa so groß ist wie die von H_2O . Die sehr wenig intensiven Banden sind charakteristisch für Mn^{2+} (d^5), da hier ein reines Interkombinationsspektrum vorliegt. Aus dem Termsystem des freien Mn^{2+} -Ions geht hervor, daß neben dem nicht aufgespaltenen ^6S -Grundterm eine Reihe von Quartett-Termen existieren; in der Reihenfolge steigender Energie lauten diese ^4G , ^4P , ^4D und ^4F . Die geringe Intensität dieser Banden ergibt sich nun daraus, daß Übergänge zwischen Termen verschiedener Multiplizität eigentlich verboten sind. Im einzelnen konnten in Anlehnung an das $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ folgende Absorptionsmaxima zugeordnet werden:

17 283	cm^{-1}	$^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$	} ^4G
?		$^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$	
?		$^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{A}_{1g} - ^4\text{E}_g$	
26 500		$^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$	} ^4D
29 458		$^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{E}_g$	
?		$^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$	} ^4P
41 280		$^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$	} ^4F
44 620		$^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$	

Damit kommt dem $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ quasi-oktaedrische Struktur zu und kann so in seinem Bau dem $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ an die Seite gestellt werden:

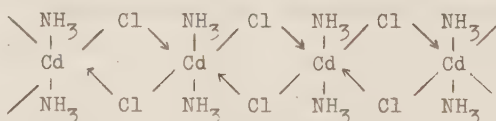


Abb. 3

III. Das Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ gegenüber KCN und KSCN in flüssigem NH_3

1. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit KCN in flüssigem NH_3 bei 60°

In den letzten Jahren haben H.Behrens und Mitarbeiter ³²⁾³³⁾³⁵⁾³⁷⁾

- vom $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und seinen Substitutionsprodukten bzw. vom $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ ausgehend - verschiedene Cyano-carbonylchromate(0) dargestellt, so daß in der Reihe



mit Ausnahme der Pentacyanomonomocarbonylstufe sämtliche Verbindungen in Form ihrer Alkalisalze bekannt sind. Nachdem das $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Kation ³⁸⁾³⁹⁾ mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$ mit $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{6-}$ isoelektronisch sind, wurden auch die analogen Cyanocarbonylmanganate(+I) in verschiedenen Arbeitskreisen untersucht.

32) H.Behrens und J.Köhler, Z. Naturforschg. 14b, 463 (1959).

33) H.Behrens und N.Harder, Chem. Ber. 97, 433 (1964).

34) W.Hieber, W.Abeck und H.K.Platzer, Z. anorg. allg. Chem. 280, 252 (1955).

35) H.Behrens, E.Lindner und J.Rosenfelder, Chem. Ber. 99, 2745 (1966).

36) E.A.Heintz, J. inorg. nuclear Chem. 21, 262 (1961).

37) W.Metzger, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1965.

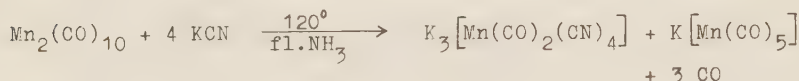
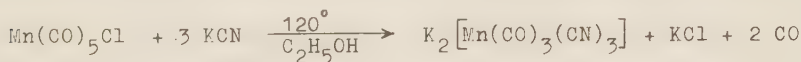
38) E.O.Fischer, K.Fichtel und K.Öfele, Chem. Ber. 95, 249 (1962).

39) Th.Kruck und M.Noack, Chem. Ber. 97, 1693 (1964).

So konnten W.Hieber und W.Schropp jr. ⁴⁰⁾ aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und KCN in methanolischer Lösung das Dicyanotetracarbonylmanganat(+I) gewinnen:



während H.Behrens und E.Ruyter ⁴¹⁾ sowohl die Tricyanotricarbonyl- als auch die Tetracyanodicarbonylverbindung darstellen konnten. Erstere erhält man aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und KCN in Äthanol bei 120° , letztere dagegen durch unmittelbare Einwirkung von KCN auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in flüssigem NH_3 bei der gleichen Temperatur:



Schließlich berichteten vor kurzem B.Chiswell und L.M.Venanzi ⁴²⁾ auch über die Darstellung des nichtionogenen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$, das mit dem $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ -Anion isoelektronisch ist, und das sie aus $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und JCN in Tetrahydrofuran erhielten:



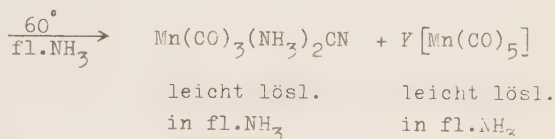
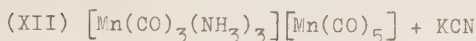
Nachdem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit KCN in flüssigem NH_3 bei 120° bemerkens-

40) W.Hieber und W.Schropp jr., Z. Naturforschg. 14b, 460 (1959).

41) H.Behrens, E.Ruyter und E.Lindner, Z. anorg. allg. Chem. 349, 251 (1967).

42) B.Chiswell und L.M.Venanzi, J. Chem. Soc. (London) A, 1966, 417.

weiterweise zur Dicarbonylverbindung umgesetzt wird, erschien es von Interesse, wie die gleiche Reaktion unter milderen Temperaturbedingungen (60°) verläuft, und ob hierbei eventuell gemischte Anionen entstehen, die außer CO- und CN-Gruppen noch NH₃-Moleküle enthalten. Es zeigte sich jedoch, daß Mn₂(CO)₁₀ zunächst in flüssigem NH₃ der Valenzdisproportionierung zu [Mn(CO)₃(NH₃)₃][Mn(CO)₅] unterliegt, wobei gleichzeitig noch etwa 10 % HMn(CO)₅ und CO(NH₂)₂ gebildet werden. Erst dann greift das KCN in die Reaktion ein, wobei erstmalig der gemischte Typ Mn(CO)₃(NH₃)₂CN dargestellt werden konnte, der sich vom oben erwähnten Mn(CO)₅CN durch Ersatz von 2 CO-Molekülen durch NH₃ ableitet:



Da sich Mn(CO)₃(NH₃)₂CN mit überschüssigem KCN weiter zur Tri-cyanotricarbonylverbindung

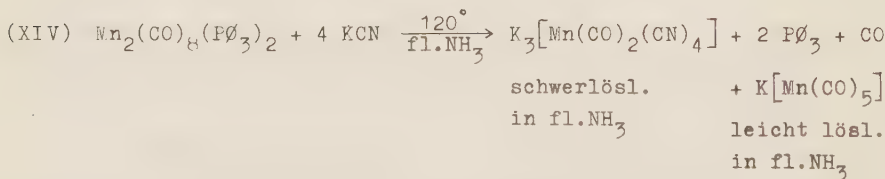


umgesetzt, ist es wichtig, daß im genau stöchiometrischen Verhältnis gearbeitet wird. Das hellgelbe, diamagnetische, in Wasser unlösliche Mn(CO)₃(NH₃)₂CN läßt sich vom gleichzeitig gebildeten

$K[Mn(CO)_5]$ bzw. $K_2[Mn(CO)_3(CN)_3]$ abtrennen, weil diese Verbindungen in THF ausgezeichnet löslich sind. Im übrigen bildet sich der gleiche Verbindungstyp auch beim Rhenium und zwar sowohl durch Umsetzung von $Re(CO)_5Cl$ mit KCN im Molverhältnis 1:1 bei 120° in flüssigem NH_3 , als auch durch CO- und H_2O -Abspaltung aus der Carbamoylverbindung $(CO)_4(NH_3)Re(CO)(NH_2)$.

2. Umsetzung von $Mn_2(CO)_8(P\phi_3)_2$ mit KCN in flüssigem NH_3 bei 120°

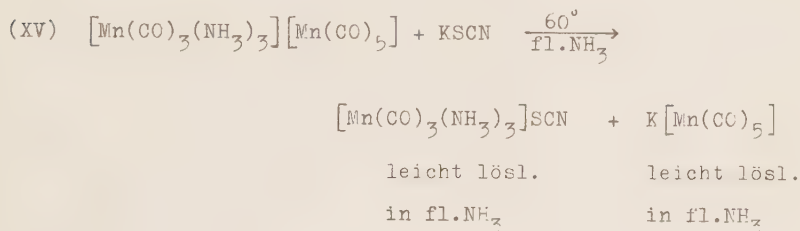
Setzt man $Mn_2(CO)_8(P\phi_3)_2$ mit überschüssigem KCN bei 120° in flüssigem NH_3 um, so erfolgt grundsätzlich der gleiche Reaktionsablauf wie beim $Mn_2(CO)_{10}$, d.h. es erfolgt Bildung der in flüssigem NH_3 schwerlöslichen Dicarbonylverbindung $K_3[Mn(CO)_2(CN)_4]$. Allerdings werden anstelle von 3- nur 1 Mol CO und dafür 2 Mol $P\phi_3$ freigesetzt:



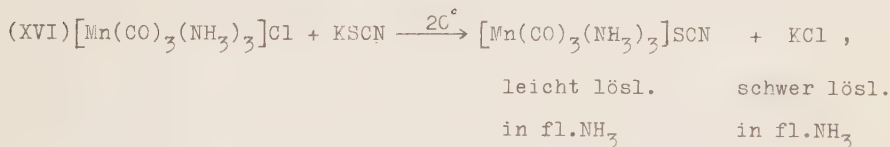
Durch Waschen mit Cyclohexan, Äthanol und Äther werden das noch im Reaktionsgemisch anwesende $P\phi_3$ und $K[Mn(CO)_5]$ abgetrennt. Der zurückbleibende Komplex erweist sich analytisch und IR-spektroskopisch identisch mit der von H.Behrens und E.Ruyter ⁴¹⁾ dargestellten Verbindung.

3. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit KSCN in flüssigem NH_3 bei 60°

Setzt man $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ anstelle von KCN mit KSCN in flüssigem NH_3 um, so tritt ebenfalls zunächst wieder Valenzdisproportionierung zu $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ein. Während jedoch, wie oben dargelegt, im Falle des KCN die nichtionogene Verbindung $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ gebildet wird, erhält man mit KSCN das salzartige $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SCN}$:



Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ mit KSCN in flüssigem NH_3 ,



wobei die Abtrennung des in flüssigem NH_3 schwerlöslichen KCl besonders leicht gelingt. Da $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SCN}$ in Aceton die Leitfähigkeit eines 1:1 Elektrolyten zeigt, läßt sich sein Kation mit $\text{Na}[\text{B}\phi_4]$ als $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{B}\phi_4]$ ausfällen. Bei der ersten Darstellungsmethode bildet sich gleichzeitig

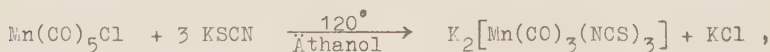
auch das Tri(isothiocyanato)tricarbonylmanganat(+I) gemäß



insbesondere dann, wenn man mit überschüssigem KSCN arbeitet.

Allerdings läßt sich das recht instabile $K_2[Mn(CO)_3(NCO)_3]$ nicht isolieren, sondern nur mit $[Ni(phen)_3]^{2+}$ als lichtempfindliches $[Ni(phen)_3][Mn(CO)_3(NCS)_3]$ ausfällen.

Der Nachweis der Existenz des Isothiocyanatocarbonyl-Anions ist deswegen von Interesse, nachdem A.Wojcicki und M.F.Farona ⁴³⁾ durch Umsetzung von $Na[Mn(CO)_5]$ mit ClSCN in THF das nicht-ionogene $Mn(CO)_5SCN$ gewinnen konnten, das in festem Zustand als Thiocyanatkomplex $Mn(CO)_5SCN$, in Acetonitril dagegen ausschließlich als Isothiocyanatverbindung $Mn(CO)_5NCS$ vorliegt. Versuche, $K_2[Mn(CO)_3(NCS)_3]$ analog der entsprechenden Cyano-verbindung gemäß



aus $Mn(CO)_5Cl$ mit KSCN in Äthanol bei 120° darzustellen, schlugen fehl.

4. IR-Spektren und Bindungsfragen

Auf Grund der IR-Spektren läßt sich für die Tricarbonylmanganverbindungen $[Mn(CO)_3(NH_3)_3]SCN$, $Mn(CO)_3(NH_3)_2CN$ und $[Mn(CO)_3(NCS)_3]^{2-}$ C_{3v} bzw. pseudo- C_{3v} -Symmetrie annehmen.

43) A.Wojcicki und M.F.Farona, Inorg. Chem. 4, 857 (1965).

Sie sind charakterisiert durch eine kürzerwellige, totalsymmetrische (A_1) und eine längerwellige, besonders intensitätsentartete (E) C-O-Absorptionsbande und reihen sich damit in entsprechend strukturierte, schon früher beschriebene Tri-carbonylmangan-⁴¹⁾ und -rhenium-Komplexe ³⁰⁾ ein, die ebenfalls durchwegs cis-konfiguriert sind. Zuordnungen der experimentell ermittelten Frequenzen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

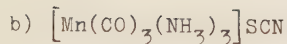
Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen der Tricarbonylmangan-
verbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$, $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SCN}$
und $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]^{2-}$ in cm^{-1} . (fest/KBr)

a) $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$

<u>Wellenzahlen</u>	<u>Zuordnung</u>
3392s	} $\nu_{\text{as}} (\text{NH}_3)$
3360s-m	
3288ss	} $\nu_{\text{s}} (\text{NH}_3)$
3252ss	
3198ss	
2109s	$\nu (\text{C-N})$
2023st	} $\nu (\text{C-O})$ (A_1)
1925st	
1905sch	
1637m	} $\delta_{\text{as}} (\text{NH}_3)$
1619m	
1258m	} $\delta_{\text{s}} (\text{NH}_3)$
1243s-m	
755ss	$\rho (\text{NH}_3)$
637st	$\delta (\text{Mn-C-O})$ (E)

Lösung in Aceton:

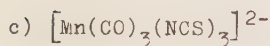
2145m	$\nu (\text{C-N})$
2030st	} $\nu (\text{C-O})$ (A_1)
1930st	



Wellenzahlen

Zuordnung

3328st	}		
3270sch			
3227m		ν (NH_3)	
3185m			
2080st		ν (C-N)	
2027st	}	ν (C-O)	(A_1)
1907st			(E)
1657s	}		
1615m		δ_{as} (NH_3)	
1298m	}		
1267m		δ_{s} (NH_3)	
1255m			
736s		ν (C-S)	
624st		δ (Mn-C-O)	(E)



- ?	}		(A_1)
2110sch		ν (C-N)	(E)
2100st			(E)
2027st	}	ν (C-O)	(A_1)
1920st			(E)
800s,b		ν (C-S)	(A_1+E)
645st		δ (Mn-C-O)	(E)

Zusätzliche Absorptionen in den Bereichen von $3400-3200\text{ cm}^{-1}$, 2080 bzw. 2109 cm^{-1} , $1660 - 1620\text{ cm}^{-1}$, $1300 - 1240\text{ cm}^{-1}$ und ca. 755 cm^{-1} weisen darauf hin, daß die Verbindungen

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SCN}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ noch die Liganden NH_3 und CN^- enthalten. $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SCN}$ kann nach Lage der $\nu(\text{C-N})$ - und $\nu(\text{C-S})$ -Banden ionogen formuliert werden.

Für den Komplex $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]^{2-}$ muß auf Grund der Lage der $\nu(\text{C-N})$ - und $\nu(\text{C-S})$ -Absorptionsbanden eine Isothiocyanatstruktur mit linearen Mn-N-C-S -Bindungen angenommen werden. 43)44)

Für die $\text{Mn}(\text{CO})_3$ - Gruppierung sind theoretisch 3 $\delta(\text{Mn-C-O})$ -Deformationsschwingungen der Rassen $A_1 + 2 E$ zu erwarten. Eine der besonders charakteristischen intensitätsstarken Banden, die in den Spektren im Mittel bei ca. 650 cm^{-1} auftritt, konnte als entartete $\delta(\text{Mn-C-O})$ zugeordnet werden und ist in Tab. 2 aufgenommen.

44) H.Rehrens und D.Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. 351, 225 (1967).

E X P E R I M E N T E L L E E T E I L

Allgemeine Vorbemerkungen

Sämtliche Versuche müssen unter Ausschluß von Luftsauerstoff bzw. Feuchtigkeit in gereinigter N_2 -Atmosphäre durchgeführt werden. Die Umsetzungen in flüss. NH_3 erfolgen in starkwandigen Einschlußrohren aus Jenaer Glas von ca. 50 ml Inhalt. Das verwendete NH_3 wird einer Stahlflasche entnommen, in einer Falle über metallischem Natrium getrocknet und anschließend durch Kühlung mit Methanol-Trockeneis in das Einschlußrohr kondensiert, in dem sich die umzusetzenden Substanzen befinden. Dann wird das Reaktionsrohr auf die vorgesehene Versuchstemperatur erwärmt. Bis 60° werden die Reaktionsrohre in stählernen Schutzhülsen in einem Trockenschrank, über 60° in Handautoklaven, mit flüss. NH_3 als Gegendruck erhitzt.⁴⁵⁾ Nach beendeter Umsetzung wird das Einschlußrohr mit flüss. N_2 abgekühlt; eventuell freigesetzte Gase werden durch Abbrechen der Glasspitze in eine Geißlerpumpe nach Toepler überführt und gasanalytisch untersucht. Danach wird erwärmt, das flüssige NH_3 über ein Hg-Ventil abgedampft und der Rückstand nach den jeweils beschriebenen Methoden aufgearbeitet.

Bemerkungen zur Analyse: Sämtliche Verbindungen werden mit Na_2O_2 / Äthylenglykol in der Iarr-Bombe aufgeschlossen. Largen wird als MnO_2 abgetrennt, mit HCl aufgenommen und komplexometrisch titriert. Harnstoff wird aus essigsaurer Lösung mit

45) H.Behrens und J.Vogl, Chem. Ber. 96, 2220 (1963).

Xanthidrol als Dixanthidrolharnstoff ($C_{27}H_{20}N_2C_3$)⁴⁶⁾ gefällt und ausgewogen. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden durch Mikroelementaranalyse bestimmt.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgen in einem graduierten Gefäß mit Pt-Elektroden, das die Einführung der Substanz unter N_2 -Atmosphäre gestattet. Die Widerstandskapazität beträgt $1000\Omega^{-1} cm^{-1}$. Die Messungen werden bei 20° und einer Frequenz von 3000 Hz durchgeführt. Die Eigenleitfähigkeit des als Lösungsmittel meist verwendeten Acetons liegt außerhalb des Meßbereiches.

Die IR-Spektren werden mit einem Beckmann IR-7-Doppelstrahl-Spektralphotometer aufgenommen; für den langwelligen Bereich dient eine CsJ-Austauschoptik. Zur Aufnahme der Elektronenspektren wurde ein Beckmann DK 2-Spektralphotometer verwendet.

46) Hoppe-Seyler/Thierfelder, Handbuch der Physiologisch- und Pathologisch-Chemischen Analyse, 701 (1924).

I. Das Verhalten subst. Mangan- und Kobaltcarbonyle gegenüber flüss. NH_3

1. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{t}\text{Bz})_2$ mit flüss. NH_3

Einwaage: 433 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{t}\text{Bz})_2$ (0,504 mmol)

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 24 Stunden

Gasanalyse: kein Gas

Nach dem Abuarpfen des Lösungsmittels wird das aus

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+ [\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ und tBz bestehende Reaktionsgemisch in einer G4-Fritte mehrere Male mit flüss. NH_3 bei -70° gewaschen, wobei das bei dieser Temperatur schwerlösliche tBz zurückbleibt. (Gef. 252 mg entspr. 96 % aer Th.) Im Filtrat befindet sich nun in quantitativer Ausbeute das reine, gelbe $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+ [\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$.

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+ [\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ (385,10)

Ber.: Mn 28,54 C 24,95 H 2,76 N 10,91

Gef.: Mn 28,41 C 24,76 H 2,60 N 10,70

Die $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+$ -Kationen und $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anionen werden jeweils in acetonischer Lösung mit einer wässrigen NaF_4 - bzw. $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ -Lösung als gelbes $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{F}_4$ bzw. als rotbraunes $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ausgefällt und IR-spektroskopisch charakterisiert.

2. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit bipy

Einwaage: 590 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ (0,687 mmol)
und 480 mg bipy (3,06 mmol)

Lösungsmittel: 25 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Gasanalyse: 21,3 ml CO (0,95 mmol entspr. 3,8 Mol CO / 3 Mol
 $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ (theor. 4,0))

$[\text{Mn}(\text{bipy})_3] [\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ entsteht in roten Kristallen, die nach dem Absaugen zur Entfernung von überschüssigem bipy und $\text{P}\phi_3$ gut mit Benzol gewaschen werden. Die Substanz wird analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert.

$[\text{Mn}(\text{bipy})_3] [\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (913,45)

Ber.: Mn 18,04 C 52,60 H 2,68 N 9,20

Gef.: Mn 17,73 C 52,01 H 2,94 N 8,77

3. Darstellung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$

Einwaage: 638 mg $\text{HMn}(\text{CO})_5$ (3,26 mmol)
und 264 mg bipy (1,69 mmol)

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°

Reaktionszeit: 10 Stunden

Gasanalyse: 34,1 ml H_2 (1,52 mmol) entspr. 0,93 Mol H_2 / 2 Mol
 $\text{HMn}(\text{CO})_5$ (theor. 1,0) und 69,6 ml CO (3,11 mmol)
entspr. 1,91 Mol / 2 Mol $\text{HMn}(\text{CO})_5$ (theor. 2,0)

Der beim Abkühlen aus der Reaktionslösung ausgefallene Teil

des $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$ wird abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Durch Einengen des Filtrates wird eine weitere Fraktion gewonnen, die mit Petroläther gefällt wird.

Ausbeute: 624 mg (78 % d.Th.)

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$ (490,14)

Ber.: Mn 22,42 C 44,11 H 1,63 N 5,72

Gef.: Mn 22,1 C 43,49 H 2,02 N 5,76

Leitfähigkeit in THF: außerhalb des Meßbereiches

4. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$ mit flüss. NH_3

Einwaage: 490,1 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$ (1 mmol)

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Gasanalyse: kein Gas

Die bei der Umsetzung in Lösung auftretende grüne Färbung verschwindet nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 und man erhält die rote Ausgangsverbindung unverändert zurück, was insbesondere auch IR-spektroskopisch nachgewiesen worden ist.

5. Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{LF}$ mit flüss. NH_3

Einwaage: 537,7 mg $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{LF}$ (1 mmol)

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Gasanalyse: kein Gas

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 wird die Ausgangsverbindung unverändert zurückgehalten.

6. Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}\phi_3]_2$ mit flüss. NH_3

Einwaage: 850 mg $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}\phi_3]_2$ (1,05 mmol)

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 1 Woche

Gasanalyse: kein Gas

Nach beendeter Reaktion ist anstelle des in flüss. NH_3 unlöslichen braunen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}\phi_3]_2$ eine fast farblose Lösung mit weißem Bodensatz getreten. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der verbleibende Rückstand auf einer G4-Fritte mit flüss. NH_3 bei -70° extrahiert, wobei das bei dieser Temperatur unlösliche $\text{P}\phi_3$ zurückbleibt. Gef.: 495 mg entspr. 1,89 mol $\text{P}\phi_3$ / mol $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}\phi_3]_2$ (theor. 2,0)

Der NH_3 -lösliche Anteil wird als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ identifiziert. Die beiden Ionen werden in acetonischer Lösung mit wässriger $\text{Na}[\text{B}\phi_4]$ - bzw. $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ -Lösung als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{B}\phi_4]_2$ bzw. als orangefarbenes $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ charakterisiert und IR-spektroskopisch identifiziert.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ (799,59)

Ber.:	Co	7,36	C	72,11	H	7,31	N	10,51
-------	----	------	---	-------	---	------	---	-------

Gef.:	Co	7,0	C	72,42	H	8,07	N	10,13
-------	----	-----	---	-------	---	------	---	-------

$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (941,28)

Ber.:	Co	12,52	C	56,15	H	2,57	N	8,93
-------	----	-------	---	-------	---	------	---	------

Gef.:	Co	12,26	C	56,44	H	3,17	N	9,14
-------	----	-------	---	-------	---	------	---	------

Von den eingesetzten 6 Mol CO / Mol $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{F}\phi_3]_2$ finden sich 5,34 Mol (89%) im $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ wieder, 0,66 Mol CO / Mol $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{F}\phi_3]_2$ haben sich zu Formamid umgesetzt. Eine quantitative Bestimmung ist wegen der kleinen Menge jedoch nicht möglich.

7. Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{TP}]_2$ mit flüss. NH_3

Einwaage: 344 mg $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{TP}]_2$ (0,233 mmol)

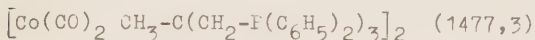
Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 60 Stunden

Gasanalyse: kein Gas

Nach beendeter Reaktion ist anstelle des in flüss. NH_3 unlöslicher hellbraunen $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{TP}]_2$ eine hellgelbe Lösung getreten, aus der sich beim Abkühlen große Kristalle ausscheiden. Das flüss. NH_3 wird abgedampft und das Produkt in Benzol aufgenommen, wobei ein Teil der Substanz zurückbleibt; der in Lösung gegangene Teil wird mit Petroläther ausgefällt. Die entstandene Verbindung erweist sich als ein Isomeres der Ausgangsverbindung, in der keine CO-Brücken auftreten, die CO-Gruppen also ausschließlich endständig gebunden sind.



Ber.: Co 7,98 C 69,92 H 5,32 P 12,58

Gef.: Co 7,7 C 69,07 H 6,22 P 12,2

Molekulargewichtsbestimmung: (osm. in Benzol)

Ber.: 1477,3

Gef.: 1320

$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{TP}]_2$ ist sehr leicht löslich in Benzol, THF, CHCl_3 und fast unlöslich in Petroläther und Cyclohexan.

Leitfähigkeit in THF: außerhalb des Meßbereiches

II. Das Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi)_2$ gegenüber Ammonosäuren in flüss. NH_3

1. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl in flüss. NH_3 bei 60°

a) Abtrennung und Charakterisierung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$

780 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (2 mmol) und 214 mg NH_4Cl (4 mmol) werden in 20 ml flüss. NH_3 48 Stunden unter Lichtausschluß umgesetzt. Über der entstandenen hellgelben Lösung, die $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$, $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ nebeneinander enthält, lassen sich 10,8 ml CO (0,24 Mol / Mol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) und 34,2 ml H_2 (0,77 Mol H_2 / Mol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) abpumpen. Zur Isolierung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ wird das flüss. NH_3 abgedampft und das $\text{HMn}(\text{CO})_5$ oberhalb $-24,6^\circ$ im Hochvak. in eine vorgelegte Falle destilliert. Zur Entfernung von Harnstoff wird der gelbe Rückstand zweimal mit 2 ml Wasser gewaschen, in dem $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ nur mäßig löslich ist. Die zurückbleibende, gelbe, diamagnetische Verbindung erweist sich als reines $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$.

Ausbeute: 147 mg (48 % d.Th.)

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (225,52)

Ber.: Mn 24,36 C 15,98 H 4,02 N 18,63

Gef.: Mn 24,1 C 16,36 H 4,72 N 19,10

Leitfähigkeit in Methanol: $\kappa_{20^\circ} = 5,40 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\kappa_{20^\circ, \text{CH}_3\text{OH}} = 5,12 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$V = 229,64 \text{ l Mol}^{-1}$

$\kappa = 50,6 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

b) Quantitative Untersuchung der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl in flüss. NH_3 bei 60°

Um einen genauen Überblick über den Mechanismus der Reaktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl in flüss. NH_3 zu gewinnen, werden in einem gesonderten Versuch die Reaktionsprodukte $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$, $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, CO und H_2 quantitativ bestimmt. Zu diesem Zwecke werden 780 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 214 mg NH_4Cl (4 mmol) in etwa 20 ml flüss. NH_3 48 Stunden bei 60° unter Lichtausschluß umgesetzt und die entstandenen CO - und H_2 -Volumina mit einer Toeplerpumpe abgepumpt. Nach dem Abdampfen des NH_3 wird das gebildete $\text{HMn}(\text{CO})_5$ im Hochvak. in ein mit flüss. N_2 gekühltes Mikroschlenkrohr überdestilliert. Um Zersetzung zu vermeiden, wird sofort Aceton zugegeben und nach dem vollständigen Auftauen wässrige $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ -Lösung zugesetzt. Das beim Abziehen des Acetons ausfallende rotbraune $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ wird nach gründlichem Waschen mit Wasser ausgewogen und durch IR-Spektrum und Analyse identifiziert. Eine unmittelbare Bestimmung des $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ist dagegen problematisch, da ihm stets wechselnde Mengen NH_3 anhaften.

Der gelbe Rückstand wird nun erst mit THF gewaschen, um vorhandene Spuren $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ zu entfernen, dann in Wasser gelöst, wobei $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ in Lösung gehen. Mit $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}_2$ wird $\text{Mn}(+I)$ zu MnO_2 oxydiert, das ab-

filtriert und nach Überführung in Mn^{2+} komplexometrisch titriert wird. Auf Grund der Mn -Analyse ergibt sich die Menge $[Mn(CO)_3(NH_3)_3]Cl$. Zur Bestimmung des gesamten $CO(NH_2)_2$ mit Xanthydrol werden die beiden Filtrate vereinigt und aus dem ausgewogenen Dixanthylharnstoff der Wert für $CO(NH_2)_2$ berechnet. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tab.3 zusammengefasst.

Tab.3 Quantitative Angaben über die bei der Reaktion von $Mn_2(CO)_{10}$ mit NH_4Cl in flüss. NH_3 bei 60° gebildeten Reaktionsprodukte.

I		II		III		IV		V	
$[Mn(CO)_3(NH_3)_3]Cl$		$[Ni(phen)_3][Mn(CO)_5]_2$		$CO(NH_2)_2$		CO		H_2	
mg	mMol	mg	mMol	mg	mMol	ml	mMol	ml	mMol
Mn		$HMn(CO)_5$							
74,8	1,36	124,8	2,52	128,5	2,14	10,8	0,48	34,2	1,53

Diskussion der Ergebnisse: Von den 2 mMol $Mn_2(CO)_{10}$ haben sich 21 % zu $[Mn(CO)_3(NH_3)_3]Cl$ und 63 % zu $HMn(CO)_5$ umgesetzt. Der in Tab.3 Spalte III angegebene Wert für $CO(NH_2)_2$ bezieht sich auf die Summe der Anteile, die nach Gl.(VI) und Gl.(VII) gebildet werden. Da 2 Mol $HMn(CO)_5$ im Sinne von Gl.(VI) 1 Mol $CO(NH_2)_2$ äquivalent sind, errechnet sich der $CO(NH_2)_2$ -Anteil dieser Reaktion zu $2,52 : 2 = 1,26$ mMol. Nachdem die Gesamtmenge des gebildeten Harnstoffs 2,14 mMol beträgt, entfallen auf die Carbonylierungsreaktion (Gl.(VII)) $2,14 - 1,26 = 0,88$ mMol $CO(NH_2)_2$. Der in Spalte V angegebene Wert für H_2 bezieht sich auf die Summe der Anteile nach Gl.(V) und Gl.(VII). Da nach Gl.(VII) 1 Mol

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ einem Mol H_2 entspricht, wären hier 0,88 mMol H_2 zu erwarten. Die H_2 -Menge nach Gl. (V) ergibt sich also aus der Gesamtmenge H_2 (1,53 mMol) - 0,88 mMol = 0,65 mMol. (theor. 0,68 mMol)

2. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit NH_4Cl in flüss. NH_3 bei 60°

718 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ (0,84 mMol) und 44,7 mg NH_4Cl (0,84 mMol) werden mit ca. 20 ml flüss. NH_3 bei 60° zur Reaktion gebracht. Nach 60 Stunden Reaktionszeit wird das Lösungsmittel abgedampft und der entstandene Carbonylwasserstoff abdestilliert und bestimmt.

(Gef.: 157 mg $\text{HMn}(\text{CO})_5$ entspr. 0,8 mMol) Das im Rückstand befindliche Gemisch von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ und $\text{P}\phi_3$ wird auf einer G4-Fritte mit flüss. NH_3 extrahiert, wobei das bei -70° schwerlösliche $\text{P}\phi_3$ zurückbleibt.

(Gef.: 407 mg $\text{P}\phi_3$ entspr. 1,55 mMol (theor. 1,67)

(Gef.: 171,5 mg $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ entspr. 0,76 mMol (theor. 0,84)

Somit verhalten sich $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl} : \text{HMn}(\text{CO})_5 : \text{P}\phi_3 = 0,95 : 0,95 : 1,86$ (theor. 1 : 1 : 2).

3. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit NH_4Cl in flüss. NH_3 bei 120°

Einwaage: 390 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (1 mMol) und 525 mg NH_4Cl (10 mMol)

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 1 Woche

Gasanalyse: 155 ml CO (6,9 mMol) und 68,5 ml H_2 (3,09 mMol)

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 wird der verbleibende weiße Rückstand in eine G4-Fritte gebracht und mehrere Male mit flüss. NH_3 gewaschen, wobei das unlösliche $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ abgetrennt wird. (Gef.: 267 mg entspr. 83 % d. Th.)

$\text{Mn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (159,90)

Ber.: Mn 34,36 N 17,52 H 3,78 Cl 44,31

Gef.: Mn 33,1 N 18,75 H 3,60 Cl 43,3

Der NH_3 -lösliche Teil des Substanzgemisches wird dann mit Aceton aufgenommen und wässrige $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ -Lösung zugegeben. Beim Abziehen des Acetons fällt eine rosarote Verbindung an, die analytisch und IR-spektroskopisch als $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCO})_3]$ identifiziert wird. Im Filtrat befindet sich noch eine geringe Menge Harnstoff.

$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCO})_3]$ (864,36)

Ber.: Mn 6,36 Ni 6,79 C 58,36 H 2,77 N 14,58

Gef.: Mn 5,9 Ni 6,3 C 58,62 H 3,02 N 14,70

4. Umsetzung von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ mit NH_4Cl in flüss. NH_3 bei 120°

Einwaage: 644 mg $\text{HMn}(\text{CO})_5$ (3,37 mmol) und 750 mg NH_4Cl (14,3 mmol)

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 1 Woche

Gasanalyse: 196 ml CO (8,74 mmol entspr. 2,59 Mol / Mol $\text{HMn}(\text{CO})_5$)
und 71 ml H_2 (3,17 mmol entspr. 0,94 Mol / Mol
 $\text{HMn}(\text{CO})_5$)

Nach dem Abdampfen des NH_3 wird die erhaltene Reaktionsmischung in einer G4-Fritte mit flüss. NH_3 gewaschen, wobei weißes unlösliches $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ zurückbleibt. (313 mg (1,96 mmol) entspr. 0,58 Mol / Mol $\text{HMn}(\text{CO})_5$) Der NH_3 -lösliche Rückstand wird, wie oben dargelegt, mit $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ -Lösung versetzt. Der so erhaltene Komplex erweist sich ebenfalls als $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCO})_3]$. (72 mg entspr. 0,08 mmol)

III. Das Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Pz})_2$ gegen-
über KCN und KSCN in flüss. NH_3

1. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit KCN bei 60° in flüss. NH_3

Einwaage: 780 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (2 mmol) und 260 mg KCN (4 mmol)
 (Molverhältnis 1:2)

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Gasanalyse: 42,6 ml CO (1,9 mmol) und 27,8 ml H_2 (1,24 mmol)

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 wird, wie vorher beschrieben, $\text{HMn}(\text{CO})_5$ abdestilliert und bestimmt. Das aus $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$, $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$, $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ bestehende Gemisch wird mit THF gewaschen, wobei $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ sowie $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ in Lösung gehen. Der nicht lösliche Rückstand ($\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$) wird zur Entfernung von letzterem mit Wasser versetzt. Die zurückbleibende gelbe, diamagnetische, Verbindung erweist sich als reines $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$.

Ausbeute: 141 mg (35,4 % d.Th.)

$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ (199,04)

Ber.: Mn 27,60 C 24,14 H 3,02 N 21,11

Gef.: Mn 27,3 C 24,38 H 4,09 N 21,46

Leitfähigkeit in THF: außerhalb des Meßbereiches

Im THF-Filtrat werden die $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ - und $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$ -Anionen gemeinsam mit wässriger $[\text{Ni}(\text{phen})_2]\text{Cl}_2$ -Lösung ausgefällt.

Infolge gleicher Löslichkeit ist eine Trennung von $[\text{Ni}(\text{phen})_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mn}(\text{CC}(\text{NH}_2)_2)_3(\text{CN})_3]$ nicht möglich, sodaß die Verbindungen nur durch ihre IR-Spektren identifiziert werden können. Der gesamte Harnstoff wird aus der Lösung, die man durch Vereinigung der beiden Filtrate erhält, mit Hilfe von Xanthidrol bestimmt. Die Ergebnisse der Analysen von $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{CC}(\text{NH}_2)_2$ und H_2 sind in Tab.4 zusammengefaßt.

Tab.4. Ergebnisse der Analysen

$\text{HMn}(\text{CO})_5$		$\text{CC}(\text{NH}_2)_2$		H_2	
mg	mmol	mg	mmol	ml	mmol
76,8	0,4	76,8	1,28	27,8	1,24

Diskussion der Ergebnisse: Von den eingesetzten 2 mmol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ haben sich somit 20 % zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$ umgesetzt. Da 2 Mol $\text{HMn}(\text{CO})_5$ im Sinne von Gl.(VI) 1 Mol $\text{CC}(\text{NH}_2)_2$ äquivalent sind, ergibt sich der $\text{CC}(\text{NH}_2)_2$ -Anteil dieser Reaktion zu 0,2 mmol. Andererseits entspricht im Sinne der Carbonylierungsreaktion $(\text{CO} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{CC}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2)$ 1 Mol H_2 1 Mol $\text{CC}(\text{NH}_2)_2$, d.h. die gefundene H_2 -Menge von 1,24 mmol ist 1,24 mmol $\text{CC}(\text{NH}_2)_2$ äquivalent. Somit errechnet sich die Gesamtharnstoffmenge aus beiden Reaktionen zu $0,2 + 1,24 = 1,44$ mmol. (gef. 1,28)

2. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ mit FCN in flüss. NH_3

Einwaage: 530 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ (0,61 mmol) und

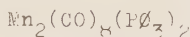
840 mg KCN (12,9 mmol)

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 1 Woche

Gasanalyse: 9,9 ml CO (0,44 mmol) entspr. 0,72 mol/mol



Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 wird die aus $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NH}_3)_3]^-$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]$, $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $\text{P}\phi_3$ bestehende Reaktionsmischung zur Entfernung von $\text{P}\phi_3$ mit Cyclohexan behandelt. Dann wird mit Äther und Äthanol versetzt, wobei nicht umgesetztes $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NH}_3)_3]^-$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in Lösung gehen. Der verbleibende weiße Rückstand wird zur weiteren Reinigung mit flüss. NH_3 gewaschen und erweist sich analytisch und IR-spektroskopisch als reines $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]$.



Ber.: Mn 35,3 C 21,69 N 16,88

Gef.: Mn 35,1 C 21,78 N 17,21

3. Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit ESCN in flüss. NH_3

Einwaage: 800 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (2,05 mmol) und

398,4 mg KSCN (4,1 mmol)

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Gasanalyse: 12,3 ml CO (0,55 mmol) und 20,7 ml H_2 (0,92 mmol)

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das entstandene $\text{HMn}(\text{CO})_5$ bestimmt. (235 mg entspr. 1,2 mmol) Das verbleibende Reaktionsgemisch, bestehend aus $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SCN}$, $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ wird mit Aceton und Wasser gewaschen, wobei gelbes diamagnetisches $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SCN}$ zurückbleibt.

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SCN}$ (248,15)

Ber.: Mn 27,87 C 19,36 H 3,65 N 22,58

Gef.: Mn 27,7 C 18,99 H 3,42 N 22,7

Leitfähigkeit in Aceton: 14,1 mg $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SCN}$ in 20,06 ml Ac.

$$\kappa_{20^\circ} = 5,88 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$V = 572 \text{ l Mol}^{-1}$$

$$\mu = 98,5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

Im Filtrat befinden sich noch die beiden Anionen $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]^{2-}$, die gemeinsam mit $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Kationen aus wässriger Lösung ausgefällt werden. Im Gegensatz zur analogen Cyanidverbindung, bei der keine Trennung möglich ist, fällt in diesem Falle beim Abziehen des Lösungsmittels zunächst ausschließlich $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, während der Komplex $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$ in Lösung bleibt und erst nach 24-stündigem Stehen ausfällt. Die gelbe, überaus lichtempfindliche Verbindung wird nach gründlichem Waschen mit Wasser analysenrein erhalten.

$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$ (912,55)

Ber.: Ni 6,43 Mn 6,02 C 55,28 H 2,62 N 13,82

Gef.: Ni 6,7 Mn 5,6 C 55,51 H 3,25 N 13,50

4. Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ mit KSCN in flüss. NH_3

Einwaage: 225,5 mg $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (1 mmol) und

97,2 mg KSCN (1 mmol)

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 20°

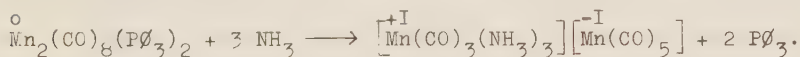
Reaktionszeit: 30 Minuten

Gasanalyse: kein Gas

Bereits beim Auftauen des Reaktionsgemisches tritt Umsetzung ein, wobei $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SCN}$ gebildet wird und schwerlösliches KCl aus der gelben Lösung ausfällt. Zur Abtrennung von letzterem bringt man die beiden Verbindungen auf eine G4-Fritte und wäscht mit flüss. NH_3 , in dem $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SCN}$ sehr gut löslich ist. Der Komplex erweist sich identisch mit dem vorher beschriebenen Produkt.

Zusammenfassung

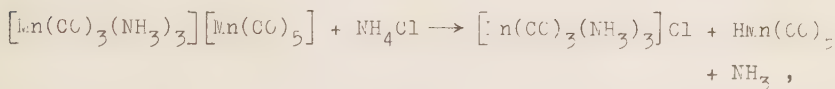
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten substituerter Mangan- und Kobaltcarbonyle gegenüber flüssigem NH_3 untersucht. Während das monomere $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{DP}$ ($\text{DP} = 1,2\text{-Bis-}(\text{diphenylphosphin})\text{äthan}$) und das dimere $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{bipy}$ ($\text{bipy} = 2,2'\text{-Bipyridyl}$) - letzteres auf einem neuen Wege aus $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und bipy bei 80° in Benzol dargestellt - mit flüssigem NH_3 nicht reagieren, erfolgt beim $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$, wie beim $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Valenzdisproportionierung gemäß:



Da hierbei kein CO freigesetzt wird, bleiben die beim $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ früher beschriebenen Nebenreaktionen, nämlich die Bildung von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ sowie die Carbonylierung des NH_3 , aus. Auch $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}\phi_3)_2$ verhält sich gegenüber flüssigem NH_3 ähnlich wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, d.h. es erfolgt Valenzdisproportionierung unter Bildung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Im Gegensatz hierzu wird das hellbraune, CO-ärmere, $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{TP})_2$ ($\text{TP} = 1,1,1\text{-Tris-}(\text{diphenylphosphinmethyl})\text{äthan}$), in dem die beiden Kobaltatome außer durch eine Metall-Metall-Bindung auch über zwei CO-Brücken miteinander verknüpft sind, bei 60° in flüssigem NH_3 in das hellgelbe Isomere umgelagert, in dem sich sämtliche CO-Gruppen in endständiger Position befinden.

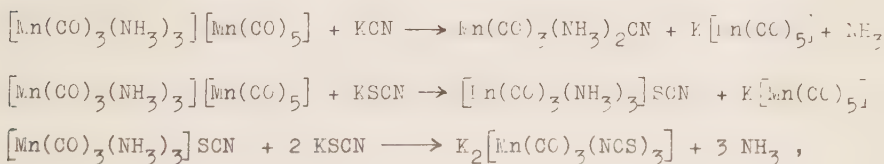
Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{P}\phi_3)_2$ gegenüber der Ammonosäure

NH_4Cl in flüssigem NH_3 . Die Reaktion des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, die unter Eliminierung von CO und H_2 zur Bildung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$, $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ führt, wird unter Aufstellung einer genauen CO -Bilanz quantitativ untersucht. Das CO -ärmere $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{r}\phi_3)_2$ unterliegt in flüssigem NH_3 primär der Valenzdisproportionierung zu $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$, um dann mit der Ammonosäure gemäß,



weiterzureagieren.

Der letzte Teil der Untersuchungen hat verschiedene Reaktionen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit KCN bzw. KSCN in flüssigem NH_3 zum Gegenstand. Die Umsetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß zunächst wiederum mit flüssigem NH_3 Valenzdisproportionierung zu $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ erfolgt, das dann mit KCN bzw. KSCN im Sinne der Gleichungen,



zu der nichtionogenen Cyanoverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_2)_2\text{CN}$ bzw. zur salzartigen Isothiocyanato-Verbindung $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$ weiterreagiert. Die beiden Komplexe werden durch Analyse, magnetische Messungen und ihre IR-Spektren charakterisiert.

L e b e n s l a u f

Werner M e t z g e r,

geboren am 1. Oktober 1939 in Sulzbach-Rosenberg

als Sohn des Kirchners Karl Metzger

und seiner Ehefrau Margarete, geb. Götz.

Seit Juni 1966 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1945-1949 Volksschule in Sulzbach-Rosenberg

1949-1959 Oberrealschule in Sulzbach-Rosenberg

Reifezeugnis dieser Schule vom 15. Juli 1959.

Seit dem Wintersemester 1959/60 Studium der Chemie an
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 30. November 1962

Diplomchemiker-Hauptexamen am 15. Dezember 1965

Diplomarbeit vom November 1964 - November 1965:

" Zur Kenntnis der Reaktionsweisen verschiedener
Metall(O)-Komplexe der 6. Gruppe mit Kohlenoxid."

Seit 1.10.1966 als wissenschaftliche Hilfskraft

am Institut für Anorganische Chemie II der

Universität Erlangen-Nürnberg.

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG · Markusplatz 22 · Telefon: 0951/26794